

**Family list**

**3** family members for:

**JP2001234356**

Derived from 2 applications.

**1 PRODUCING METHOD OF FILM AND FILM OBTAINED THEREBY**

Publication info: **JP2001234356 A** - 2001-08-31

**2 Film production method and film produced thereby**

Publication info: **US6599780 B2** - 2003-07-29

**US2001024842 A1** - 2001-09-27

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PRODUCING METHOD OF FILM AND FILM OBTAINED THEREBY**

**Patent number:** JP2001234356  
**Publication date:** 2001-08-31  
**Inventor:** MORII KATSUYUKI  
**Applicant:** SEIKO EPSON CORP  
**Classification:**  
- international: C23C26/00; B05D7/24; H01B5/14; H01B13/00  
- european:  
**Application number:** JP20000047764 20000224  
**Priority number(s):**

Also published as:



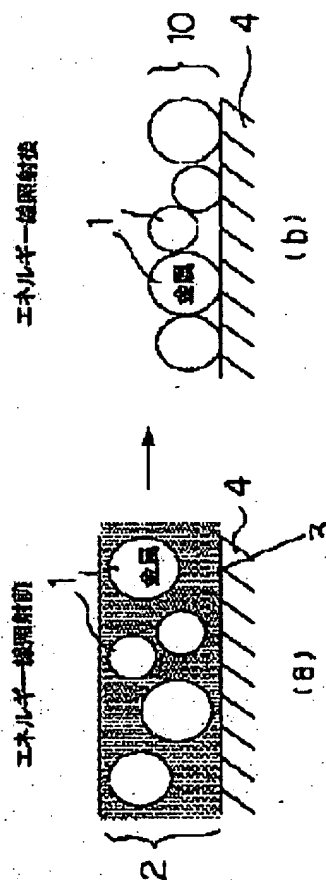
US6599780 (B2)

US2001024842 (A1)

**Abstract of JP2001234356**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for inexpensively producing an electrically conductive film excellent in electric conductivity.

**SOLUTION:** In this producing method for a film, a colloidal layer is formed on a base material, and the surface of the colloidal layer is irradiated with an energy ray which imparts higher absorption strength to the colloidal layer than to the base material. In particular, the above colloidal layer is composed of a metallic colloidal layer, and as the above film, an electrically conductive film is suitably obtained. Moreover, the film in this invention can be obtained by the above producing method.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-234356

(P2001-234356A)

(43) 公開日 平成13年8月31日(2001.8.31)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	E 4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 1	B 0 5 D 7/24	3 0 1 H 4 K 0 4 4
	3 0 3		3 0 3 B 5 G 3 0 7
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	Z 5 G 3 2 3
13/00	5 0 3	13/00	5 0 3 Z
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-47764(P2000-47764)

(22) 出願日 平成12年2月24日(2000.2.24)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 森井 克行

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

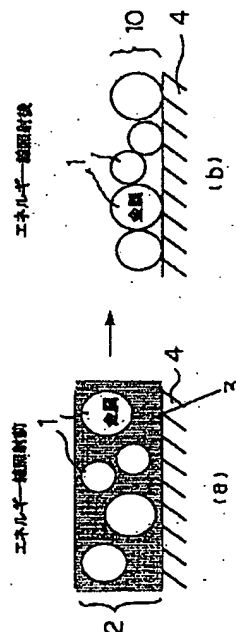
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜の製造方法及びこれにより得られる膜

(57) 【要約】

【課題】 導電性に優れた導電膜を安価に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の膜の製造方法は、基材上にコロイド層を形成し、該コロイド層の表面に、該基材より該コロイド層で大きな吸収強度となるエネルギー線を照射することを特徴とする。特に、前記コロイド層が金属コロイド層であり、前記膜として導電膜を好適に得る。また、本発明の膜は、上記製造方法により得られることを特徴とする。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上にコロイド層を形成し、該コロイド層の表面に、該基材より該コロイド層で大きな吸収強度となるエネルギー線を照射することを特徴とする膜の製造方法。

【請求項2】 前記コロイド層が金属コロイド層であり、前記膜として導電膜を得る請求項1記載の膜の製造方法。

【請求項3】 前記金属コロイド層を構成する金属が、銀、金又はパラジウムである請求項2記載の膜の製造方法。

【請求項4】 可視及び近赤外域の高出力なランプにより、前記エネルギー線を照射する請求項1～3の何れかに記載の膜の製造方法。

【請求項5】 前記ランプが、キセノンランプである請求項4記載の膜の製造方法。

【請求項6】 前記コロイド層を、スピンコート法又はインクジェット記録用ヘッドを用いる成膜法により形成する請求項1～5の何れかに記載の膜の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6の何れかに記載の製造方法により得られることを特徴とする膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液相からの膜の製造方法及びこれにより得られる膜に関し、詳細には、主として配線及び端子に利用できる金属導電膜等の膜を製造する方法、及びこの方法により得られる、優れた導電性を有する金属コロイド導電膜等の膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、半導体素子等の電子デバイスにおける種々の機能膜（導電膜、絶縁膜等の薄膜）を形成する方法としては、真空プロセス、例えば、真空蒸着法、化学気相成長法（CVD）法、スパッタリング等が採用されている。これらのプロセスは、真空を形成する必要があるため、装置が大型化し、煩雑となることが多いため、より簡易に且つ高性能の薄膜形成プロセスが要望されていた。

【0003】本発明の課題とするところは、簡易な装置、方法により良好な特性の膜（薄膜）を製造する方法を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材上にコロイド層を形成し、該コロイド層の表面に、該基材より該コロイド層で大きな吸収強度となるエネルギー線を照射することを特徴とする膜の製造方法を提供するものである。

【0005】本発明者は、特に金属コロイドに特定の処理を施すことにより、金属コロイドの周囲に元々存在する有機物を除去して、金属-金属コンタクトを形成し、前記課題を解決し得ることを知見したものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】（膜の製造方法）以下、本発明の膜の製造方法について詳細に説明する。本発明の膜の製造方法は、基材上にコロイド層を形成し、該コロイド層の表面に、該基材より該コロイド層で大きな吸収強度となるエネルギー線を照射することを特徴とする。本発明は、大型の装置や煩雑な方法によらず、このように簡易な方法により良好な特性の膜が得られることを可能にしたものである。そして、本発明においては、特に、基材上に金属コロイド層を設け、上記の特定の処理を行うことにより、導電性に優れた導電膜を安価に得ることができる。

【0007】以下、本発明の膜の製造方法の好ましい実施形態として、上記の金属コロイドを用いた導電膜の製造方法の例を詳述する。金属コロイドは、一般に、コロイドの安定化のために、図1に示すように、金属1の周囲に有機物3が付着している。ここで、有機物3の例としては、クエン酸、PVP（N-ビニル-2-ピロリドン）、MMS-NVP（メルカプトメチルスチレン-N-ビニル-2-ピロリドン）共重合体、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。

【0008】本実施形態においては、基材上に、通常、液相から金属コロイド層を形成するため、図2（a）に示すように、金属コロイド層2（未処理、即ち後述するエネルギー線照射前）は、基材4上で、金属（コロイド）1が有機物（層）3に分散したような状態となっている。そして、本発明に係る前記エネルギー線の照射により、金属コロイド層2における有機物3のみが除去され、照射後は、金属1間に強い接触を形成することができる（図2（b）参照）。このため、導電性が高い導電膜10が得られるという優れた効果を有するものとなる。また、本実施形態においては、前記エネルギー線の照射による有機物の除去を瞬時に行うことができ、且つ前記エネルギー線の波長をある程度選択できるため、基材に影響を与えずに、所望の導電膜を形成することができる。

【0009】本実施形態に使用される、基材より金属コロイド層で大きな吸収強度となるエネルギー線とは、特に制限されないが、例えば、近紫外線、可視光線、近赤外光線、赤外線、遠赤外線等が挙げられる。そして、このようなエネルギー線を金属コロイド層の表面に照射するには、該エネルギー線を放出する装置、好ましくは可視及び近赤外域の高出力なランプ等を用いることにより行うことができる。

【0010】前記エネルギー線は、基材より金属コロイド層で大きな吸収強度となるものであり、特に、金属コロイド層の吸収強度の基材の吸収強度に対する比が、2～∞（基材の吸収強度が0）であることが好ましく、100～∞であることが更に好ましい。このような吸収強度比の範囲にあれば、金属コロイド層が主に照射エネルギー

ギーを吸収し、基材の熱によるダメージを防ぐことができるため好ましい。

【0011】前記エネルギー線を放出する装置としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯又はそれぞれのランプにフィルターを装着したもの等が挙げられ、特にキセノンランプ（図3に、その一例を示す）が好ましい。

【0012】前記エネルギー線の金属コロイド層の表面への照射量は、本発明の効果を発現し得る量であれば特に制限されないが、例えば、100W〜1kW、好ましくは400〜600Wのエネルギー線放射装置を使用し、10〜600秒間、好ましくは50〜200秒間照射する量で実施することが好ましい。また、前記エネルギー線を照射する際には、全面光となるようにしてもよいが、焦点光となるようにすることが好ましい。

【0013】基材上に金属コロイド層を形成するには、金属コロイド層を形成し得る金属、及び有機物を用いて、スピンコート法、インクジェット記録用ヘッドを用いる成膜法、ディップによる成膜法、ブレードコート法等により行われ、特に、スピンコート法又はインクジェット記録用ヘッドを用いる成膜法により行われることが好ましい。

【0014】ここで、スピンコート法により金属コロイド層を形成するには、例えば、酸素プラズマ処理により基材表面の親インク（溶液）化を行い、金属コロイドを含む溶液を塗布液として用いることにより実施される。

【0015】また、インクジェット記録用ヘッドを用いる成膜法により金属コロイド層を形成するには、例えば、予め、親インク処理又は撥インク処理によりパターンニングされた基材等に、金属コロイドを含む溶液をインクとしてインクジェット記録用ヘッドを用いて印字することにより実施される。

【0016】本実施形態においては、前記エネルギー線の照射により導電膜の形成が瞬時に起こるため、酸化され易い金属にも応用することが可能であり、広範な種々の金属を用いることができる。従って、前記金属コロイド層の形成に用いられる金属としては、特に制限されず、例えば、銀、金、パラジウム、白金等が挙げられ、中でも、銀、金、パラジウムが、安定性の点で好ましい。

【0017】また、前記金属コロイド層の厚みは、特に制限されないが、通常、0.1〜5 $\mu$ m、好ましくは0.5〜2 $\mu$ mとすることが望ましい。

【0018】本実施形態に使用される、前記金属コロイド層を形成するための基材としては、例えば、ガラス基板、ポリアニリン、ポリエステル等の高分子基板等が挙げられる。

【0019】本実施形態の製造方法によれば、液相から形成でき、前記エネルギー線の照射による有機物の除去が瞬時にできるため、導電性に優れた金属導電膜を、容

易に且つ安価に得ることができる。

【0020】また、本発明の膜の製造方法は、前述した好ましい実施形態に限定されず、例えば、コロイド層として、前記金属コロイド層の代わりに、セレン化カドミウム、硫化カドミウム、酸化チタン等の半導体コロイド層等を用い、半導体膜等の良好な特性の膜（薄膜）を製造する方法の形態とすることも可能である。

【0021】（金属導電膜）本発明の膜は、その好ましい実施形態として、前述したような製造方法により得られる金属導電膜が挙げられる。本実施形態の導電膜は、それを構成する金属コロイドの粒径が、5〜1000nm、特に200〜500nm程度のものである。

【0022】また、本実施形態の導電膜の厚みは、特に制限されないが、0.1〜5 $\mu$ m、特に0.5〜2 $\mu$ m程度である。

【0023】本実施形態の導電膜は、例えば、配線、端子、水素吸蔵合金等の用途に利用できる。特に、本実施形態の導電膜は、前述の通り優れた導電性を有するため、主として配線及び端子に好適に利用できる。

【0024】また、本発明の膜は、前述した好ましい実施形態としての導電膜に限定されず、他の機能薄膜の形態とすることもでき、例えば、半導体素子や、他の機能デバイスにおける機能薄膜等の用途にも利用できる。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明の製造方法を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は、これらの実施例により何等制限されるものではない。

【0026】【実施例1】有機物としてクエン酸を用い、この水溶液と硝酸銀の水溶液とを混合し、還流することにより濃Agコロイド水溶液を得た。これをドロップによりスピンコート法で成膜（自然乾燥）して、ガラス基板上に銀コロイド層を形成した。このときの銀コロイド層の表面を顕微鏡写真により観察したところ、銅光沢を示していた。本来、Agコロイドは、銀光沢を示すはずであるが、このように銅光沢を示していた理由としては、前記銀コロイド層は可視光領域に吸収が存在し、その吸収は、銀原子と有機物とが結合することにより生じる準位を起源にしているからであると考えられる。

【0027】次に、図3に示すように、キセノンランプ20〔ウシオ電気（株）製の「USHIO Optical Module X」（直下照射、楕円鏡）〕（消費電力量500W）を用い、上述したガラス基板上に銀コロイド層を設けたサンプル8に対して、該ガラス基板より該銀コロイド層で大きな吸収強度となるエネルギー線5を、ランプボックス7内の光源部8より焦点光にて60秒間照射することにより、導電膜を製造した。このときの（照射中の）銀コロイド層の表面の様子を顕微鏡により観察していったところ、照射10秒あたりから部分的に変色していき、60秒ですべて変色した。このことは、銀コロイド層における有機物が取り除けていること

(銀導電膜が形成されていること)を示す一つの(間接的な)証拠であると考えられる。尚、この銀導電膜を構成する銀コロイドの粒径は、300nm程度であった。

【0028】(金属的性質評価; 反射スペクトル測定) 得られた銀導電膜(ランプ照射後)について、反射スペクトルの測定を行ったところ、図4に示す反射スペクトル図(反射率-波数の相関グラフ)に示す通りの結果が得られた。また、図4には、ランプ照射前の銀コロイド層についての反射スペクトル測定の結果も示してある。尚、この反射スペクトル図は、A1をリファレンス(A1の反射率=1)としたものである。ここで、反射スペクトルの測定は、その対象となるもの(導電膜、金属コロイド層等のフィルム)が金属的であるか否かを見る方法である。そして、金属の場合、エネルギー0(図4における波数 $0\text{ cm}^{-1}$ )に向かって反射率は1になる。一方、絶縁体(半導体を含む)の場合、エネルギー0で逆に反射率は0になる。これらのことから、照射後のフィルムは、金属的に成っていることが示唆される。

【0029】(導電性評価; 予備的な抵抗値測定) また、得られた銀導電膜について、予備的な(テスター間距離2mm、膜厚2 $\mu\text{m}$ のテスターによる)抵抗値の測定により、導電率(導電性)を評価した。その結果、抵抗値は3 $\Omega$ であり、導電性に優れたものであった。因みに、この導電膜を形成する前、即ち、エネルギー線照射前の銀コロイド層の抵抗値は10 $\Omega$ である。このように、テスターという最も初歩的で且つ接触抵抗の大きな実験条件の中で、照射前後でこれだけの抵抗値の差が出ており、また、照射後の抵抗値は絶対値としても十分小さな抵抗値を示していることから、本発明に係るエネルギー線照射による導電性向上効果が極めて高いことが明らかである。

【0030】(実施例2及び3) 実施例1において、Agに代えて、Auを用い(実施例2)又はPdを用い(実施例3)て、それぞれ実施例1と同様にして、金導電膜及びパラジウム導電膜を形成した。得られた両導電膜について、実施例1と同様の評価をしたところ、何れの導電膜も、実施例1と同様の優れた効果が得られた。\*

\*【0031】(実施例4) 金属コロイド層を形成する際の成膜法を、スピンコート法に代えて通常のインクジェット記録用ヘッドを用いる方法を採用した以外は実施例1と同様にして、銀導電膜を形成した。そして、この導電膜について実施例1と同様の評価をしたところ、実施例1と同様の優れた効果が得られた。

【0032】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、良好な特性の膜(薄膜)を提供することができ、特に、液相から形成でき、前記エネルギー線の照射による有機物の除去が瞬時にできるため、容易に且つ安価に、導電性に優れた金属導電膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機物を有する金属コロイドを示す模式図である。

【図2】本発明の製造方法の一実施例における、エネルギー線の照射前の金属コロイド層【図2(a)】及び照射後の導電膜【図2(b)】を示す模式図である。

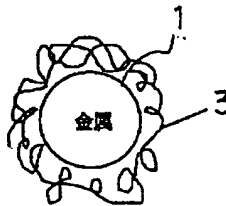
【図3】本発明の製造方法を実施するために使用するエネルギー線照射装置の一例としてのキセノンランプを示す概略断面図である。

【図4】本発明の製造方法の一実施例により得られた金属導電膜(エネルギー線照射後)及び該導電膜形成前の金属コロイド層(エネルギー線照射前)の反射スペクトルを示す図(反射率-波数の相関グラフ)である。

【符号の説明】

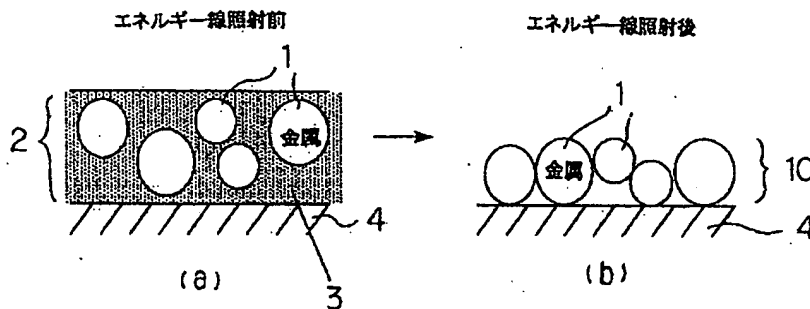
- 10 導電膜
- 1 金属(微粒子)
- 2 金属コロイド層
- 3 有機物(層)
- 4 基材
- 20 キセノンランプ
- 5 エネルギー線
- 6 サンプル
- 7 ランプボックス
- 8 光源部

【図1】

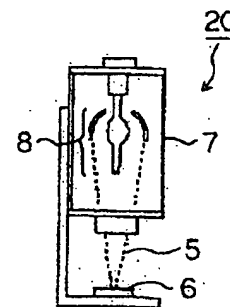




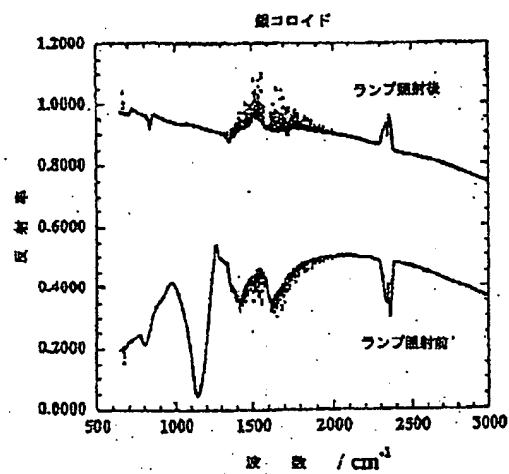
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 AC64 BB37Z DA06 DC21  
EA12  
4K044 AA12 AA16 AB02 BA08 BB01  
BC14 CA41 CA53  
5G307 FA01 FA02 FB02 FC10 GA06  
GC02  
5G323 BA05 BB01 BB02 BB06 BC03

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**